

WO0075943

Title:
ELECTRODE MATERIAL FOR CAPACITOR AND CAPACITOR USING THE SAME

Abstract:

An electrode material for capacitor having a metal selected from among a tantalum metal, a niobium metal and a tantalum-niobium composite metal and, formed on the metal, a dielectric layer, wherein the dielectric layer comprises a member selected from among a derivative of tantalic acid, a derivative of niobic acid and a composite of the derivatives which is formed (i) by reacting the metal having a surface layer comprising an oxide thereof with an alkaline solution, to thereby convert at least a part of the surface layer to the above member, or (ii) by conducting electrolytic oxidation in an alkaline solution by the use of the metal as a positive electrode, to thereby form the above member on the surface of the metal. The electrode material can be used for producing a capacitor which has a large capacity per its unit weight, while maintaining good characteristic regarding leakage current.

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年12 月14 日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/75943 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 9/04, 9/07, C25D 11/26 (74) 代理人: 内田幸男(UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03771
- (22) 国際出願日: 2000 年6 月9 日 (09.06.2000) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/162082 1999 年6 月9 日 (09.06.1999) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永戸伸幸 (NAGATO, Nobuyuki) [JP/JP]. 内藤一美 (NAITO, Kazumi) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 00/75943 A1

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR CAPACITOR AND CAPACITOR USING THE SAME

(54) 発明の名称: コンデンサ用電極材料およびそれを用いたコンデンサ

(57) Abstract: An electrode material for capacitor having a metal selected from among a tantalum metal, a niobium metal and a tantalum-niobium composite metal and, formed on the metal, a dielectric layer, wherein the dielectric layer comprises a member selected from among a derivative of tantalic acid, a derivative of niobic acid and a composite of the derivatives which is formed (i) by reacting the metal having a surface layer comprising an oxide thereof with an alkaline solution, to thereby convert at least a part of the surface layer to the above member, or (ii) by conducting electrolytic oxidation in an alkaline solution by the use of the metal as a positive electrode, to thereby form the above member on the surface of the metal. The electrode material can be used for producing a capacitor which has a large capacity per its unit weight, while maintaining good characteristic regarding leakage current.

[続葉有]



(57) 要約:

タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた金属の表面に誘電体層が形成されてなるコンデンサ用電極材料において、該誘電体層は、(i) 上記金属の酸化物からなる表面層を有する該金属にアルカリ溶液を反応させて、表面層の少なくとも一部をタンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた金属酸化合物に変換したもの、または(ii) 上記金属を陽極として、アルカリ溶液中で電解酸化することによって該金属の表面に形成されたタンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた金属酸化合物からなるものである。この電極材料から製造されるコンデンサは、良好な漏れ電流特性を保持したまま、単位重量あたりの容量が大きいという特性を有する。

明 細 書

コンデンサ用電極材料およびそれを用いたコンデンサ

技 術 背 景

本発明は、単位重量あたりの容量が大きく、漏れ電流特性の良好なコンデンサ用電極材料、およびそれを用いたコンデンサに関する。

背 景 技 術

携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型大容量のものが望まれている。

このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは、大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。このタンタルコンデンサの陽極体としてタンタル粉の焼結体が一般的に使用されている。また、タンタルより誘電率の大きいニオブを材料として用いた焼結体も提案されている。これらタンタルおよびニオブの焼結体表面に、誘電体として、従来一般に用いられている電解酸化法により酸化物膜を形成し、コンデンサを得ている。

一方、特開昭63-34917号公報には、大きな容量のコンデンサを製造する方法として細孔あるいは空間部を有する金属箔または金属棒をアルカリ溶液中で反応して、ペロブスカイト型酸化皮膜をその金属電極材料上に形成する方法、およびそれを誘電体として利用したコンデンサが開示されている。

上記のようなタンタルまたはニオブの焼結体を電極材料としてその表面にタンタルもしくはニオブの酸化物を誘電体層として形成したコンデンサ、または誘電体として直接ペロブスカイト型酸化合物を利用したコンデンサには、以下のような問題があり、求められているより容量の大きいコンデンサの提供は実現できなかった。

従来一般に用いられている電解酸化の方法でコンデンサの誘電体酸化物膜を作製した場合、容量をより大きくするためには誘電体の酸化物膜の「極」薄膜化が

必要だが、「極」薄膜化すると膜のより薄い局部で漏れ電流が悪化するため実用的な「極」薄膜を得ることができず、結果としてより大きな容量を得ることができなかった。

より大きい誘電率を有する誘電体として、酸化合物膜を形成する従来一般に用いられた直接反応法では、タンタルまたはニオブの酸化合物を作製することができなかった。

また、他の金属を電極材料として、特開昭63-34917号公報に記載されているような反応方法にて酸化合物膜を形成した場合、生成する誘電体膜の厚みにムラができ、薄いところが漏れ電流の発生の原因となるため、漏れ電流が所定値以下になるまでその最も薄い箇所を厚くする必要があった。そのため、膜全体の平均膜厚が厚くなり、容量をより大きくすることができなかった。

また、生産上の問題としては、製造工程に上記のような反応法を含む場合には反应用原料液全体が反応してしまい、その都度原料溶液を入れ替えなければならず、バッチ処理になり、生産性が悪かった。

発 明 の 開 示

以上のような従来技術の状況に鑑み、本発明の目的は、コンデンサの漏れ電流特性値を大きく悪化させることなく、単位重量あたりの容量が大きいコンデンサを提供することにある。

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、誘電体全体の厚みを特別に薄くすることをせず、単位重量あたりの容量が極めて大きいコンデンサ用電極材料を開発することに成功し、本発明を完成するに至った。

本発明によれば、第一の発明として、タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の表面に誘電体層が形成されてなるコンデンサ用電極材料において、該誘電体層は、上記少なくとも一種の金属の酸化物からなる表面層を有する該金属にアルカリ溶液を反応させて、表面層を構成する該酸化物の少なくとも一部をタンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも

一種の金属酸化合物に変換したものであるコンデンサ用電極材料が提供される。

上記少なくとも一種の金属の酸化物からなる表面層を有する該金属は、それぞれ、タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属を陽極として電解酸化により形成されたものであることが好ましい。

また、表面層を構成する金属酸化合物とアルカリ溶液との反応によって生成する誘電体層は、(i)タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物からなっているとしてもよく、また、(ii)タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物と、タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物とからなっているとしてもよい。

さらに、第二の発明として、タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の表面に誘電体層が形成されてなるコンデンサ用電極材料において、該誘電体層が、上記少なくとも一種の金属を陽極として、アルカリ溶液中で電解酸化することによって該金属の表面に形成されたタンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物からなるコンデンサ用電極材料が提供される。

さらに、第三の発明として、上記第一または第二の電極材料からなる電極と、該電極の誘電体上に形成された他方の電極とで構成されたコンデンサが提供される。

発明を実施するための最良の形態

第一の発明において、コンデンサ用電極材料の表面層は、タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物にアルカリ溶液を反応させて、該酸化物の少なくとも一部をタンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中か

ら選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物に変換したものである。また、第二の発明において、コンデンサ用電極材料の表面層は、タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属をアルカリ溶液と反応させて、直接、タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物に変換したものである。

第一の発明において、表面層を構成する金属酸化物とアルカリ溶液との反応によって生成する誘電体層は、その少なくとも一部が、タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物に変換されていることが必須である。すなわち、誘電体層は、実質的にその全てが、(i)タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物に変換されていることからなってもよく、また、(ii)タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物と、タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物とからなってもよい。

「タンタル金属」および「ニオブ金属」とは、それぞれの金属の単体のみならず合金をも包含する。「タンタル・ニオブ複合金属」とは、タンタルとニオブとが何らかの形態で複合したものを指し、固溶体ないし金属間化合物を形成するものから混合物に至る広い範囲のものが包含され、代表的には合金が含まれる。合金としては、またはそれぞれの金属または複合金属と、周期律表中の3A族、4A族、3B族、4B族、5B族の元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなる合金が挙げられる。

タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた金属の酸化物とは、通常、 Ta_2O_5 、 Ta_2O_n ($n=5$ 未満の正数)、 Nb_2O_5 、 Nb_2O_m ($m=5$ 未満の正数) およびこれらに対応するタンタルとニオブとの複合金属の酸化物が挙げられる。

コンデンサ用電極材料の表面層を構成する、タンタル酸化合物、ニオブ酸化合

物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物とは、タンタル酸、ニオブ酸および／またはタンタル・ニオブ複合酸と、反応に用いられたアルカリ溶液中に含まれるアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはランタニドなどの3A族元素との化合物、および、合金を用いた場合は、さらにこれらの金属と周期律表中の3A族、4A族、3B族、4B族、5B族の中から選ばれた少なくとも一種の元素との化合物のことである。これらのタンタル酸および／またはニオブ酸のタンタルまたはニオブの価数は5価または4価であり、または両方の価数のものが混在していてもよい。

前記したタンタル酸化合物およびニオブ酸化合物の代表例として、ペロブスカイト型化合物が挙げられる。このペロブスカイト型化合物は高い誘電率を有し、また誘電体としての安定性等の特性も良好なため、これらの材料からコンデンサを作製すると単位重量あたりの容量が大きく、しかも耐電圧特性が良好なため、漏れ電流特性の良好なコンデンサを得ることができる。また、これらの誘電体は成型後焼成して結晶性を上げて、さらに誘電率を上昇させることもできる。一方、非晶もしくは結晶性が低い状態で使用した場合には、この状態の誘電体を用いて作製したコンデンサの漏れ電流特性は良好になる。

第一の発明のコンデンサ用電極材料において、その誘電体層がタンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物と、タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物とからなる場合、該金属の酸化物と該金属化合物とは、2層構造を構成している。すなわち、前者の金属酸化物の層の上に後者の金属酸化合物の層が形成されている。この誘電体の2層構造は2種の誘電体が直列になっていると考えることができる。この場合全体の誘電率は、小さな誘電率をもつ誘電体、すなわちタンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物の誘電率で決まると推定される。しかしながら、従来の酸化物のみの一層構造のものに比較して、該酸化物の厚みを薄くすることができるため、本発明の構造をもった電極材料を使用したコンデンサの単位重量あたりの容量は、

従来の一層構造のものより大きなものとすることができる。他方、誘電体自体の厚みは2層構造全体分となるために、コンデンサの漏れ電流特性が悪化することを抑えることができる。

タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた金属酸化合物の誘電率は、タンタル、ニオブ金属および／またはタンタル・ニオブ複合金属の酸化物の誘電率よりはるかに大きくすることができるため、これらを用いた電極材料を使用することにより、容量の大きなコンデンサを得ることができる。

さらに、第一の発明の電極材料では、電解による均一な膜厚を有する酸化物膜をアルカリ処理により酸化合物膜に置換すると、均一で薄い酸化合物膜ができるため、漏れ電流を悪化させずにより容量が大きくなる。また、第2の発明の電極材料では、アルカリを含む電解液を用いる電解により均一な膜厚を有する酸化合物膜を直接に形成できるため、漏れ電流を悪化させずにより容量を大きくできる。

本発明のコンデンサ用電極材料の製造方法の一実施形態をより具体的に説明する。

本発明に使用するタンタル金属および／またはニオブ金属、もしくは、タンタル金属および／またはニオブ金属の合金の形状は、箔、板、棒状のいずれであってもよい。タンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金の粉末から成型した焼結体であってもよい。形状が、箔、板、棒状のいずれかとした場合、表面積を増すために、電解エッチングなどの従来公知の方法を用いて、表面から中心まであるいは内部の所定の所までエッチング処理を行っていてもよい。

前述した焼結体を得るためには、例えば、タンタル金属および／またはニオブ金属、もしくはこれらの合金から粉末（平均粒径は約0.5～10 μ m）を得て、この粉末から作製することができる。該粉末を得るには、前記した金属もしくはそれらの合金に水素を投入して水素脆性を利用して、粉砕をおこなうことができる。粉砕は、例えば、ボールミルやジェットミルなど従来公知の方法でおこなうこともできる。粉砕時に水やアルコールなどの溶媒を用いて湿式でおこなっても

よい。またアルゴンや窒素などの不活性ガスを使用した雰囲気中で粉砕をおこなうこともできる。

調製された粉末から焼結体を製造するには、前記粉末を所定の形状に加圧成型した後に、約 $1 \sim 10^{-6}$ Torr で数分～数時間、粉末の粒径や合金の融点を考慮した温度範囲、例えば $400 \sim 2,000^{\circ}\text{C}$ で加熱する。加熱コストを下げ、またある程度の焼結体の強度を維持する点から、好ましくは $500 \sim 1,500^{\circ}\text{C}$ に加熱する。

前記金属や合金の所定形状の段階で、または粉末の段階、成型後の段階、あるいは焼結後の段階で、例えば窒素中で加熱する方法などによって、一部窒化処理しておいてもよい。窒化処理方法は、例えば本発明者らが特開平 10-242004 号公報で開示した方法を採用することができる。一部窒化処理することによって該材料を用いて作製したコンデンサの漏れ電流特性が一層改善される。

本発明の一実施形態として使用される合金は、周期律表中の 3A 族 (Sc、Y、ランタニド、アクチニド)、4A 族 (Ti、Zr、Hf)、3B 族 (B、Al、Ga、In、Tl)、4B 族 (C、Si、Ge、Sn、Pb)、5B 族 (N、P、As、Sb、Bi) の中から選ばれた少なくとも一種の元素とタンタル金属および／またはニオブ金属とからなるものが好ましい。合金中のタンタルおよび／またはニオブの比率は、 $15 \sim 98$ モル% が好ましい。容量をより大きなものにする点から、より好ましくは $50 \sim 93$ モル% がよい。 15 モル% 未満では、該合金を使用してコンデンサを形成した場合、コンデンサの単位重量あたりの容量が期待したほど大きくなり、好ましくない。 98 モル% を越えるものは、少量の金属の偏析が生じ易くなり、合金の作成が困難である。合金は、アーク溶解法など従来公知の方法によって作製することができる。

前記、タンタル金属および／またはニオブ金属の酸化物もしくはそれらの合金の酸化物は、例えば酸化性媒体中で形成する、あるいは電解液中で電解酸化して形成することができる。酸化物を酸化性媒体中で形成するには、例えば空気や酸素ガスなどの酸化性雰囲気中で酸化する方法、あるいは酸化剤で酸化する方法を用いることができる。酸化剤として、無機および有機の酸化剤、例えば過酸化水

素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩、過りん酸アンモニウム、過りん酸カリなどの過りん酸塩、過酢酸、ヒドロキシパーオキサイドなどが挙げられる。これらの酸化剤を使用して酸化物を形成する場合、酸化剤を水またはアルコールやジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒に溶解した後、前記金属または合金を溶液中に浸すことによって形成することができる。また、酸化物を酸化雰囲気中で形成するには、空气中で酸化する方法、酸素ガスで酸化する方法、酸化剤で酸化する方法などを組み合わせて併用して用いることができる。また、酸化剤も2種以上を併用してもよい。

一方、前記酸化物を電解液中で電解酸化して形成するには、前記した金属もしくはそれらの合金を陽極として、電解液に腐食されず高導電率を有する適当な陰極との間に電解液を介在せしめて、定電圧法、定電流法、パルス法もしくはこれらの方法を併用した方法で、通電することによって形成することができる。電解液としては、硫酸、塩酸、りん酸などの無機酸や、安息香酸、アジピン酸などの有機酸が溶解した溶液など従来公知の電解液が使用できる。

また、前記酸化物は前述した酸化性媒体中で形成する方法と電解酸化で形成する手法を併用して作製してもよい。特に、酸化性媒体中で処理し、次いで電解酸化を行う方法が好ましい。

形成された該酸化物の一例として、前記した金属を用いた場合、 Ta_2O_5 、 Ta_2O_n ($n = 5$ 未満の正数)、 Nb_2O_5 、 Nb_2O_m ($m = 5$ 未満の正数) およびこれらの組成物が挙げられる。また前記した合金を用いた場合は各合金の組成の元素を含んだ酸化物となる。

本発明のコンデンサ用電極材料の表面に形成されている誘電体層を構成するタンタル酸化合物および／またはニオブ酸化合物とは、タンタル酸および／またはニオブ酸と、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属もしくはランタニド等の3A族元素との化合物、または周期律表中の3A族、4A族、3B族、4B族、5B族の中から選ばれた少なくとも一種の元素と、タンタルおよび／またはニオブとからなる合金の酸と、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属もしくはランタニドなどの3A族元素との化合物のことである。これらのタンタル酸および／または

ニオブ酸のタンタルまたはニオブの価数は5価または4価であり、または両方の価数のものが混在していてもよい。

前記したタンタル酸化合物および／またはニオブ酸化合物の好ましい例として、ペロブスカイト型化合物が挙げられる。このペロブスカイト型化合物は高い誘電率を有し、また誘電体としての安定性等の特性も良好なため、これらの材料からコンデンサを作製すると単位重量あたりの容量が大きく、しかも耐電圧特性が良好なため、漏れ電流特性の良好なコンデンサを得ることができる。また、これらの誘電体は成型後焼成して結晶性を上げて、さらに誘電率を上昇させることもできる。一方、非晶もしくは結晶性が低い状態で使用した場合には、この状態の誘電体を用いて作製したコンデンサの漏れ電流特性は良好になる。

従来知られている直接反応法では、タンタル酸化合物および／またはニオブ酸化合物を含んだ誘電体層を形成することができなかったが、本発明の開示方法により形成ができる。

第二の発明の電極材料の製造において、タンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金の表面に直接タンタル酸化合物および／またはニオブ酸化合物を形成するには、前記タンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金をアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含有するアルカリ溶液中で電解酸化させる方法があげられる。電解酸化の条件などにより、タンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金の表面にタンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金上に酸化合物を任意の膜厚に形成することが可能で、その結果、作製した誘電体層はタンタル酸化合物および／またはニオブ酸化合物の十分に薄い単層構造とすることができる。

第一の発明の電極材料の製造において、表面に形成された酸化物を有するタンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金を、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含有するアルカリ溶液で反応させると、反応の条件により、タンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金の表面にタンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金の酸化物をすべて酸化合物に置換したり、酸化物の一部を未反応のまま任意に残さ

せたりすることが可能で、その結果、作製した誘電体層はタンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金の十分に薄い酸化物層とタンタル酸化合物および／またはニオブ酸化合物の層との2層構造とすることができる。

誘電体層の膜厚は、酸化合物のみからなるものはその厚さ、また、酸化物と酸化合物とからなるものは両者を合わせた厚さであるが、この誘電体層の膜厚が大きいと高耐電圧のコンデンサ、膜厚が小さいと高容量のコンデンサを得ることができる。このため作製するコンデンサの目的に合わせて膜厚を予備実験によりコントロールしておくといよい。例えば、20 [V] で化成した場合、酸化合物誘電体全体の膜厚はより大きな容量を得るのに十分に薄い500～1,000 Åとすることができる。

また、誘電体層が2層構造の場合2層が直列に配置されているため、例えば酸化物層が極端に薄い場合は全体としての誘電率は酸化物層の誘電率で決まるが、酸化物層の厚みが薄いため作製したコンデンサの容量は大きなものとなる。それ以外の場合は、酸化合物の方が全体の誘電率を決定する支配要因となり、作製したコンデンサの容量は大きなものとなる。例えば、20 [V] で化成した場合、誘電体全体の膜厚は500～1000 Å、そのうち2層構造の酸化物の膜厚は、より大きな容量を得るのに十分に薄い5～100 Åとすることができる。

それぞれの誘電体層の組成および厚みは、誘電体層を形成する時の反応温度、反応時間、反応溶液のpH、電解時の印加電圧、印加電流密度によって変化するのであらかじめ予備実験により条件を決定し、目的に応じて使い分ければよい。

本発明のコンデンサ用電極材料を作製する場合に用いられるアルカリ溶液の作成方法、および誘電体膜の形成方法について、さらに説明する。タンタル金属および／またはニオブ金属、それらの合金もしくはそれらの焼結体をアルカリ溶液と反応させる場合もアルカリ溶液は同様に調製したものを用いることができる。

アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含有するアルカリ溶液とは、アルカリ金属元素および／またはアルカリ土類金属元素の少なくとも1種を含んだ化合物の一部または全部が溶解したアルカリ性の溶液のことである。溶液のpHは10～14が好ましく、さらに反応性を高める点からより好ま

しくは12～14である。pHが低すぎると、前述したタンタル酸化合物および／またはニオブ酸化合物への反応性が低下したり、生成物の安定性が低下する。前記化合物を溶解したのみではpHが低かったり、あるいは化合物の溶解度が低い場合には、強アルカリ化合物を併用してpH調整して用いることができる。アルカリ性溶液の溶媒は、通常水であるがアルコールなどの極性溶媒を用いてもよい。

アルカリ金属元素を含んだ化合物の例として、周期律表1A族(Li、Na、K、Rb、Cs、Fr)に属する元素の水酸化物、酸化物、アルコラート、弱酸の塩などを挙げるることができる。

ここで、アルカリ土類金属元素とは周期律表の2A族(Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、2B族(Zn、Cd、Hg)に属する元素と定義する。アルカリ土類金属元素を含んだ化合物の例として、これらの元素の水酸化物、酸化物、アルコラート、弱酸の塩などを挙げるることができる。アルカリ土類金属元素を含んだ化合物として弱酸の塩を用いる場合には、変性アルカリ、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリなどと組み合わせて用いてもよい。また溶解度の低いアルカリ土類金属元素を含んだ化合物を用いる場合は、該化合物の飽和溶液を調製してこれを用いてもよいし、または該化合物の酸化物や水酸化物の粉末のけん濁液を用いてもよい。粉末のけん濁液を用いた場合、該粉末が前記タンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金の表面に形成しつつある誘電体層の細孔の目を詰まらせて細孔内部の反応を阻害しないように、該粉末と前記金属もしくはそれらの合金との接触を避ける工夫が必要である。例えば、前記金属もしくはそれらの合金を液の上澄み部に浸漬し、沈殿した該粉末が舞い上がらないようにしながら上澄み部のみ攪拌するか、または上澄み部に沈殿した該粉末が進入しないように上澄み部と沈殿した該粉末の間にフィルターを入れておくことができる。

アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含有するアルカリ溶液中で誘電体膜を形成させる場合は、空気中の二酸化炭素と反応して溶液中のpHの低下、沈殿物の生成、誘電体膜中への炭酸化合物の混入などを防ぐため、

酸素ガス、窒素ガスアルゴンガスなどのガス雰囲気中で反応処理を行うのが好ましい。

誘電体膜を形成させる反応温度は、30～250℃とすることができるが、溶媒の沸点を越える場合は、加圧系で行うのが好ましい。例えば、反応溶媒として水を使用して常圧で行う時は、30～98℃が好ましい。溶解度を大きく水の蒸発を防止する点から、より好ましくは60～95℃で誘電体層を形成する。

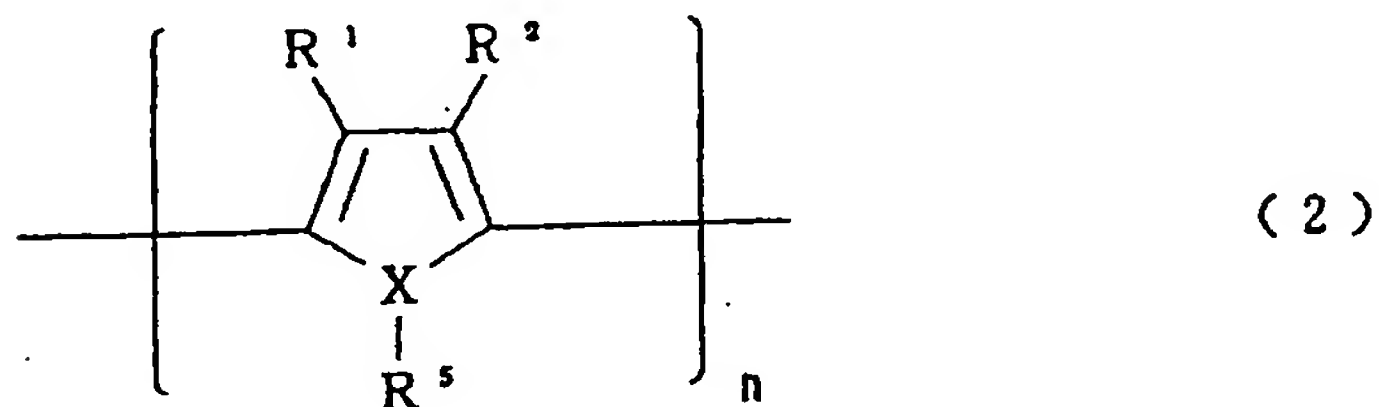
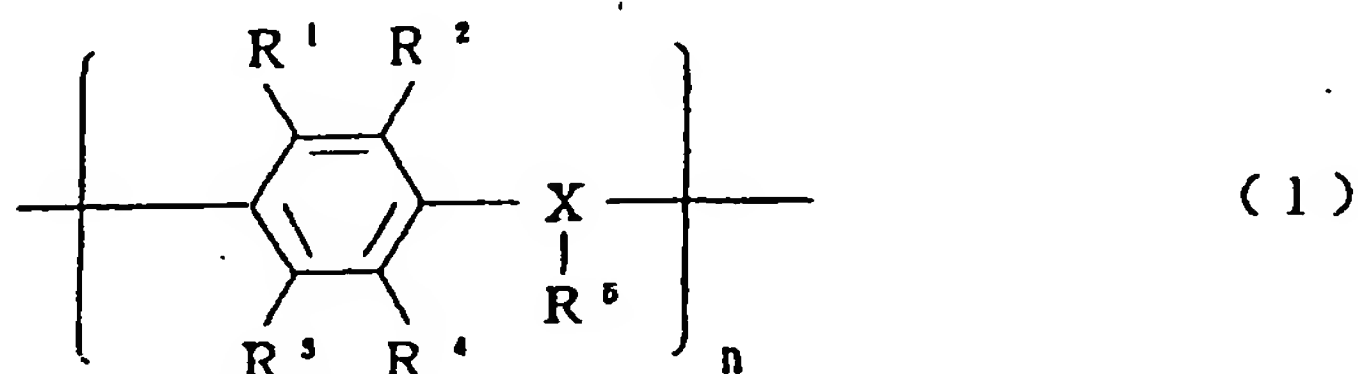
アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含有するアルカリ溶液中で、電解酸化により誘電体膜を形成させる方法は、例えばタンタル金属および／またはニオブ金属もしくはそれらの合金を陽極として、電解液に腐食されず高導電率を有する適当な陰極との間に電解液を介在せしめて、定電圧法、定電流法、パルス法もしくはこれらの方法を併用した方法で通電する方法が挙げられる。

また、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含有するアルカリ溶液中で電解酸化により、誘電体膜を形成させる方法では、消費されるアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物は、電解酸化により消費される量だけであり、反应用原料液全体が反応してしまうことがない。その都度原料溶液を入れ替えることなく、すなわち、バッチ処理にする必要がなく、連続的に誘電体を形成させることができる。

上述した方法で得たコンデンサ用電極材料を、表面に誘電体層が形成された一方の電極とし、他方の電極と組み合わせることによってコンデンサを作製することができる。

本発明において、コンデンサの他方の電極は格別限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の化合物が挙げられる。電解液の具体例としてはイソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオライド電解質を5重量%溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを7重量%溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液等が挙げられる。

有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン四量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式（１）または（２）で表される高分子にドーパントをドーピングした電導性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。無機半導体の具体例としては二酸化鉛または二酸化マンガンを主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または二種以上組み合わせて使用しても良い。



式（１）および（２）において、 $R^1 \sim R^4$ は水素、炭素数１～６のアルキル基または炭素数１～６のアルコキシ基を表し、これらは互いに同一であっても相違してもよく、 X は酸素、イオウまたは窒素原子を表し、 R^5 は X が窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数１～６のアルキル基を表し、 R^1 と R^2 および R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成していてもよい。式（１）または（２）で表される高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、およびこれらの高分子の誘導体などが挙げられる。

上記有機半導体および無機半導体として、電導度 $10^{-2} \sim 10^3$ [$S \cdot cm^{-1}$]

の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり、高周波での容量をさらに一層大きくすることができる。

さらに他方の電極が固体の場合には、例えば他方の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封口してコンデンサが構成される。このコンデンサは、コンデンサ用電極材料と一体に成型された、または前後で溶接されたニオブまたはタンタルリードを有していてもよい。また他方の電極が液体の場合には、前記両極から構成されたコンデンサを、例えば、他方の電極と電氣的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、コンデンサ用電極材料の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出されると同時に、絶縁性ゴムなどにより、缶との絶縁がはかれるように設計されている。

以下、本発明の具体例についてさらに詳細に説明する。

具体例において、%は重量基準である。

なお、具体例で作成したコンデンサ用電極材料は、室温で30%硫酸中に浸漬した状態で、120Hzで測定した容量の値で評価した。また作製したコンデンサの漏れ電流値は室温で電圧4[V]印加し続けて1分間経過後の値であり、容量は室温120Hzでの値である。また、誘電体層中に存在する元素の種類はオージェ分析により求めた。

実施例 1

タンタル箔（厚さ0.12mm、大きさ10mm×10mm）をフッ硝酸（フッ酸と硝酸の混合物）で十分に洗浄した後、イオン交換水で繰り返し洗浄した。この箔を陽極として、0.1%りん酸水溶液中に浸し白金を陰極として用いて、80℃で電圧10[V]を30分間印加し電解化成した。電解化成終了後、沸騰させることにより二酸化炭素を除去したイオン交換水を用いて十分に洗浄した。一方、別途用意したテフロン製容器中で水酸化ストロンチウムと水酸化バリウムの高純度結晶を二酸化炭素を完全に除去したイオン交換水100mlに溶かし、各々400mmol/l、25.5mol/lになるように調製した後、各溶液をアルゴンバブリングさせながら90℃に保った。前記した電解化成済みのタン

タル箔をこのアルゴンバブリングさせている溶液に浸漬し4時間反応させた後、二酸化炭素を除去したイオン交換水で洗浄してコンデンサ用電極材料を得た。作製した電極材料の表面に形成されたタンタル酸化合物中に存在する金属元素の種類が、ストロンチウム、バリウム、タンタルであることを確認した。この電極材料の容量値を表2に示した。

実施例2

実施例1でタンタル箔の代わりにニオブ板（厚さ0.2mm、大きさ10mm×10mm）を使用し、水酸化ストロンチウムの代わりに水酸化ナトリウム2mol/lを使用し、水酸化バリウムの濃度を0.1mol/lにし、溶液温度を85℃にして1時間反応させた以外は、実施例1と同様にしてコンデンサ用電極材料を得た。ニオブ板上に形成されたニオブ酸化合物中に存在する金属元素はバリウム、ナトリウム、ニオブであることを確認した。また、この電極材料はニオブ板上にニオブの酸化物からなる層がおおよそ80Å、ニオブ酸化合物層がおおよそ350Åであることを、厚さ方向のSIMS（二次イオン質量分析）分析プロファイルにより確認した。この電極材料の容量値を表2に示した。

実施例3

ニオブ86重量%ジルコニウム14重量%の組成の合金を水素化した後粉碎して合金粉末（平均粒径5.2μm）を得た。この粉末0.03gを、0.2mmφのニオブ棒とともに大きさ2mm×3mm×1.2mmに成型し、さらに10⁻⁵Torrで1000℃20分真空焼結し焼結体を得た。

一方、別途用意したテフロン製容器に入れたイオン交換水を沸騰させて二酸化炭素を除去した後、温度を85℃に保った。この容器中のイオン交換水に炭酸バリウムを強熱して得た高純度の酸化バリウムを溶解し0.4mol/lの溶液を調製した。引き続きこの溶液をアルゴン雰囲気下に放置し前記焼結体を陽極、白金を陰極として、電圧20[V]を100分間印加して電解酸化を行った。その後、二酸化炭素を除去したイオン交換水で十分に洗浄しコンデンサ用電極材料を得た。この電極材料の焼結体表面に形成されているニオブ酸化合物中に存在する金属元素の種類が、バリウム、ジルコニウム、ニオブであることを確認した。こ

の電極材料の容量値を表 2 に示した。

実施例 4 ～ 6

実施例 3 において、合金の種類と組成、アルカリ溶液を与える化合物の種類と濃度および電解条件を表 1 に示したように変えた以外は実施例 3 と同様にして、コンデンサ用電極材料を得た。実施例 4 では、この電極材料の焼結体表面に形成されているニオブ酸化合物中に存在する金属元素の種類が、ストロンチウム、ビスマス、ニオブであることを確認した。実施例 5 では、この電極材料の焼結体表面に形成されているニオブ酸化合物中に存在する金属元素の種類がナトリウム、バリウム、イットリウム、ニオブであることを確認した。実施例 6 では、この電極材料の焼結体表面に形成されているニオブ酸化合物中に存在する金属元素の種類がバリウム、スズ、ニオブであることを確認した。これらの電極材料の容量値を表 2 に示した。

表 1

| | 合金組成比(モル比) | アルカリ水溶液 | 濃度 (mol/l) | 電 解 条 件 | | |
|-------|-------------------|------------|---------------|---------|-------|--------|
| | | | | 液温度(°C) | 電圧(V) | 時間(hr) |
| 実施例 4 | ニオブ:ビスマス 1:1 | 水酸化ストロンチウム | 0.2 | 80 | 20 | 10 |
| 実施例 5 | ニオブ:イットリウム 10:0.7 | 水酸化ナトリウム | 1 | 70 | 30 | 5 |
| | | 水酸化バリウム | 0.75 | | | |
| 実施例 6 | ニオブ:スズ 2:1 | 水酸化バリウム | 0.2 | 90 | 15 | 0.4 |

比較例 1

実施例 2 で表面にニオブ酸化合物を形成しなかった以外、すなわち水酸化ナトリウムおよび水酸化バリウム溶液中での反応処理を実施しなかった以外は、実施例 2 と同様にしてコンデンサ用電極材料を作製した。この電極材料の容量値を表 2 に示した。

比較例 2

実施例 3 において、アルカリ溶液中で電解する代わりに 0.1%りん酸水溶液中で電解酸化処理を実施した以外は実施例 3 と同様にしてコンデンサ用電極材料を作製した。この電極材料の容量値を表 2 に示した。

表 2

| | 容量 (μ F) |
|-------|---------------|
| 実施例 1 | 1 0 |
| 実施例 2 | 2 1 |
| 実施例 3 | 1 9 0 |
| 実施例 4 | 1 2 0 |
| 実施例 5 | 9 0 |
| 実施例 6 | 1 5 0 |
| 比較例 1 | 4 . 4 |
| 比較例 2 | 3 0 |

実施例 7 ～ 1 0

実施例 3 と同様にして作製したコンデンサ用電極材料を 4 0 個用意した。この時、調製した酸化バリウムの溶液を入れ換えることなく 4 0 個の電極材料に酸化合物を連続的に形成した。その後、他方の電極を表 3 に示した方法で形成した。さらにその上にカーボン層銀ペースト層を順次積層し次にリードフレームに載せた後、リードの一部を除いて全体をエポキシ樹脂で封口してチップ状コンデンサを各 1 0 個作製した。評価結果を表 4 に示した。

表 3

| | 他方の電極 | 電極形成方法 |
|---------|--------------------|---------------------|
| 実施例 7 | 二酸化鉛と硫酸鉛の混合物 | 酢酸鉛溶液での酸化反応の繰り返し |
| 実施例 8 | 二酸化マンガン | 硫酸マンガンの熱分解反応の繰り返し |
| 実施例 9 | テトラチオテトラセンのクロラニル錯体 | 左記化合物溶液中への浸漬乾燥の繰り返し |
| 実施例 1 0 | ポリピロールの芳香族スルホン酸ドーブ | ピロール液での酸化反応の繰り返し |

比較例 3

比較例 2 と同様な方法で作製したコンデンサ用電極材料を 10 個用意した後、実施例 7 と同様にしてチップ状コンデンサを作製した。評価結果を表 4 に示した。

表 4

| | 容量 (μ F) | 漏れ電流 (μ A) |
|--------|---------------|-----------------|
| 実施例 7 | 120 | 125 |
| 実施例 8 | 80 | 106 |
| 実施例 9 | 70 | 96 |
| 実施例 10 | 100 | 110 |
| 比較例 3 | 22 | 73 |

表中の数値は、各実施例及び比較例に関し試料数 $n = 10$ の平均値である。

表 2 に示した実施例 1 および実施例 2 と比較例 1、実施例 3 と比較例 2 を比べると、本発明のコンデンサ用電極材料は容量が大きく取れる材料であることが分かる。また、表 4 に示した実施例 7 ～ 10 と比較例 3 を比べると該コンデンサ用電極材料を使用してコンデンサを作製すると、漏れ電流値が幾分悪化するが容量が 3 ～ 6 倍に拡大することが分かる。

産業の利用可能性

本発明のコンデンサ用電極材料をコンデンサに利用すると、コンデンサの漏れ電流値をそれほど悪化させずに、単位重量あたりの容量が大きなコンデンサを製造することができる。また、アルカリ溶液中で電解酸化により誘電体膜を形成させた電極材料を使用することにより、その都度原料溶液を入れ替えることなく連続的に誘電体を形成させることができ、バッチ処理にする必要が無く効率良く生産できる。

請 求 の 範 囲

1. タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の表面に誘電体層が形成されてなるコンデンサ用電極材料において、該誘電体層は、上記少なくとも一種の金属の酸化物からなる表面層を有する該金属にアルカリ溶液を反応させて、表面層を構成する該酸化物の少なくとも一部をタンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物に変換したものであるコンデンサ用電極材料。
2. アルカリ溶液がアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含む溶液である請求項1に記載のコンデンサ用電極材料。
3. 上記少なくとも一種の金属の酸化物からなる表面層を有する該金属は、それぞれ、タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属を陽極として電解酸化により形成されたものである請求項1に記載のコンデンサ用電極材料。
4. 誘電体層が、タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物からなる請求項1に記載のコンデンサ用電極材料。
5. 誘電体層が、タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属と、タンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物とからなる請求項1に記載のコンデンサ用電極材料。
6. タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属が、それぞれの金属の単体、またはそれぞれその金属と、周期律表中の3A族、4A族、3B族、4B族、5B族の元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素との合金である請求項1に記載のコンデンサ用電極材料。

7. 金属の単体および合金が焼結体である請求項6に記載のコンデンサ用電極材料。
8. タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属の表面に誘電体層が形成されてなるコンデンサ用電極材料において、該誘電体層は、上記少なくとも一種の金属を陽極として、アルカリ溶液中で電解酸化することによって該金属の表面に形成されたタンタル酸化合物、ニオブ酸化合物およびタンタル酸化合物・ニオブ酸化合物複合体の中から選ばれた少なくとも一種の金属酸化合物からなるコンデンサ用電極材料。
9. アルカリ溶液がアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む溶液である請求項8に記載のコンデンサ用電極材料。
10. タンタル金属、ニオブ金属およびタンタル・ニオブ複合金属が、それぞれの金属の単体、またはそれぞれその金属と、周期律表中の3A族、4A族、3B族、4B族、5B族の元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素との合金である請求項8に記載のコンデンサ用電極材料。
11. 金属の単体および合金が焼結体である請求項10に記載のコンデンサ用電極材料。
12. 請求項1に記載の電極材料からなる電極と、該電極上の誘電体層上に形成された他方の電極とで構成されたコンデンサ。
13. 請求項8に記載の電極材料からなる電極と、該電極上の誘電体層上に形成された他方の電極とで構成されたコンデンサ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/04, 9/07
C25D11/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/04, 9/07, 4/12
C25D11/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| PX | JP, 2000-68160, A (NEC Corporation), 03 March, 2000 (03.03.00), Claims; Par. Nos. [0017], [0022] (Family: none) | 1-13 |
| A | JP, 9-306789, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Claims; Par. Nos. [0008] to [0009], [0013] to [0014] (Family: none) | 1-13 |
| A | JP, 62-230997, A (Riyu Yu Tsuon), 09 October, 1987 (09.10.87), Claims (Family: none) | 1-13 |
| A | JP, 63-34917, A (SHOWA DENKO K.K.), 15 February, 1988 (15.02.88), Claims (Family: none) | 1-13 |
| A | JP, 9-17684, A (Murata MFG. Co., Ltd.), 17 January, 1997 (17.01.97), Claims & US, 5790368, A | 1-13 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2000 (05.09.00)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 6-306678, A (Nippon Steel Corporation), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims (Family: none) | 1-13 |

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

| | | | |
|--|---|---|--|
| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/JPO0/03771 | |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int. Cl ⁷ H01G9/04、9/07 C25D11/26 | | | |
| B. 調査を行った分野 | | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int. Cl ⁷ H01G9/04、9/07、4/12 C25D11/26 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | | |
| 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| PX | JP, 2000-68160, A (日本電気株式会社), 3. 3月. 20 00(03. 03. 00), 特許請求の範囲, 【0017】, 【002 2】 (ファミリーなし) | 1-13 | |
| A | JP, 9-306789, A (松下電器産業株式会社), 28. 11月. 1997(28. 11. 97), 特許請求の範囲, 【0008】 - 【00 09】, 【0013】 - 【0014】 (ファミリーなし) | 1-13 | |
| A | JP, 62-230997, A (リュウツオン), 9. 10月. 198 7(09. 10. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-13 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 | | <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | |
| * 引用文献のカテゴリー | | の日の後に公表された文献 | |
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | 「&」 同一パテントファミリー文献 | |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | |
| 国際調査を完了した日 05. 09. 00 | | 国際調査報告の発送日 19.09.00 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 桑原 清 電話番号 03-3581-1101 内線 3520 | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P, 6 3 - 3 4 9 1 7, A (昭和電工株式会社), 1 5. 2 月. 1 9 8 8 (1 5. 0 2. 8 8), 特許請求の範囲(ファミリーなし) | 1 - 1 3 |
| A | J P, 9 - 1 7 6 8 4, A (株式会社村田製作所), 1 7. 1 月. 1 9 9 7 (1 7. 0 1. 9 7), 特許請求の範囲&US, 5 7 9 0 3 6 8, A | 1 - 1 3 |
| A | J P, 6 - 3 0 6 6 7 8, A (新日本製鐵株式会社), 1. 1 1 月. 1 9 9 4 (0 1. 1 1. 9 4), 特許請求の範囲(ファミリーなし) | 1 - 1 3 |